Untersuchungen von Gasgleichgewichten und spezifischen Wärmen nach der Explosionsmethode

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät

der

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

Von

Wilhelm Siegel

aus Landau i. Pfalz

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Tag der Promotion: 29. April 1914

Wilhelm Engelmann · Leipzig und Berlin · 1914

8A

Referenten:

Professor Dr. Nernst

Professor Dr. Beckmann

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung, vorbehalten

Sonderabdruck aus Zeitschrift f. physik. Chemie
Band LXXXVII, Heft 6.

Meinen lieben Eltern
und dem Andenken meines Freundes
Dr. med. Wolfgang Siegel

Inhaltsverzeichnis.

Seite

1. Einleitung 7
2. Untersuchung über die Wärmeverluste 8
3. Die spezifische Wärme des Wasserdampfs 18
4. Die Dissociation des Wasserdampfs 22
5. Explosionen mit Sauerstoff im Überschuss 28
6. Einzelheiten 36
7. Zusammenfassung 38

1. Einleitung.

Die vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung der Untersuchungen, die M. Pier[1]), N. Bjerrum[2]) und H. Budde[3]) im physikalisch chemischen Institut der Universität Berlin nach der sogenannten Explosionsmethode angestellt haben.

Die genannten Autoren haben die Methode wiederholt beschrieben — am eingehendsten ist dies in der letzten Arbeit von Bjerrum geschehen —, so dass ich mich hier auf das Notwendigste beschränken kann.

In einer Bombe werden Gasmischungen zur Explosion gebracht, welche zu einem gewissen Teil Gase enthalten, die an der Reaktion nicht teilnehmen; sei es, dass sie überhaupt nicht mitreagieren, oder sei es, dass sie im Überschuss zugegen sind. Der Partialdruck dieser „inerten" Gase, bezogen auf den Partialdruck der Reaktionsprodukte wird im folgenden kurz mit Mi (= Mol inerten Gases) bezeichnet; also z. B. Mi_{H_2}.

Aus dem gemessenen Explosionsdruck (über die Art der Messung wird im experimentellen Teil noch gesprochen) berechnet sich nach dem Prinzip des Luftthermometers die Explosionstemperatur T_e nach der Gleichung:

$$T_e = T_0 \frac{p_e}{p_0} \cdot \varepsilon, \tag{1}$$

wobei ε die sogenannte Kontraktionszahl, d. h. das Verhältnis der Molzahlen der vor und nach der Reaktion vorhandenen Gase bedeutet.

Ist nun Q die Wärmetönung der explosiv verlaufenden Reaktion, so hat man die Gleichung:

$$Q = (T_e - T_0)\, \Sigma C_v = \frac{T_0}{p_0} (p_e . \varepsilon - p_0)\, \Sigma C_v . \tag{2}$$

---

[1]) Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 536 (1909) und **16**, 897 (1910).

[2]) Zeitschr. f. Elektroch. **17**, 731 (1911) und **18**, 101 (1912); Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 513, 537 (1912) und **81**, 284 (1913).

[3]) Inaug.-Dissertation, Berlin 1912.

Kennt man also ε und die spezifischen Wärmen aller nach der Reaktion vorhandenen Gase bis auf eines, so kann man die spezifische Wärme dieses Gases bestimmen. Kennt man umgekehrt die gesamte Wärmekapazität des Systems, also ΣC_v, so kann man ε berechnen und im Zusammenhang damit Gleichgewichte bestimmen.

Der Wert von Q in Gleichung (2) ist nun nicht ohne weiteres gleichzusetzen der Wärmetönung der Reaktion, also z. B. der Bildungswärme von Wasserdampf bei Knallgasexplosionen. Dies wäre vielmehr nur gestattet, wenn die Reaktionswärme ausschliesslich zur Erwärmung der Reaktionsprodukte und der zugesetzten inerten Gase diente, nicht aber, wenn während der Explosion, also vor Erreichung des Höchstdrucks nennenswerte Wärmemengen durch Leitung oder Strahlung an die Bombenwände verloren gehen. Wie man sieht, ist die Frage der Wärmeverluste für die Explosionsmethode von erheblicher Bedeutung, ja man kann sagen von fundamentaler Bedeutung; denn im übrigen ist die Methode heute, hauptsächlich dank der Einführung des Pierschen Membranmanometers, von äusserster Genauigkeit, und nichts würde hindern, sie als scharfe Präzisionsmethode anzusprechen, wenn es nur gelänge, die Wärmeverluste entweder rechnerisch zu erfassen oder aber durch geeignete Massnahmen auf ein Minimum zurückzudrängen.

Der systematischen Untersuchung dieser Frage ist der erste Teil der vorliegenden Arbeit gewidmet. Es schliessen sich an eine Neubestimmung der spezifischen Wärme und der Dissociation von Wasserdampf, was aus Gründen, die später zu erörtern sind, wünschenswert schien. Und schliesslich gelang es zum ersten Male, brauchbare Explosionsdiagramme auch bei hohen Temperaturen zu erhalten, wenn Sauerstoff als inertes Gas zugegen war, während in der Regel derartige Explosionen so brisant verlaufen, dass die Membran in heftige Schwingungen gerät, und Messungen unmöglich werden.

2. Untersuchung über die Wärmeverluste.

Mallard und le Châtelier[1]) waren die ersten, die mit einem Manometer massen, das gestattete, den ganzen Druckverlauf vom Beginn der Zündung bis zur Erreichung des Maximaldrucks und weiter während der Abkühlung zu messen, und es ist kein Zufall, dass sie auch die ersten waren, die sich veranlasst sahen, eine Korrektur für die Wärmeverluste anzubringen. An ihren Druckdiagrammen[2]), die sie

[1]) Zitiert nach Langen, Mitteil. über Forschungsarbeiten Heft 8, Berlin 1903.

[2]) Eine schematische Darstellung der Kurven von Mallard und le Châtelier, Langen, Pier, findet sich bei Pier, Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 537 (1909).

mit einem Bourdonschen Manometer aufnahmen, fällt nämlich das flache Maximum, d. h. der allmähliche Übergang der „Zündungskurve“ in die „Abkühlungskurve“ auf. Da die genannten Autoren mit einer zylindrischen Bombe arbeiteten, lag es nahe, eine Erklärung für diese Erscheinung in der Annahme zu suchen, dass schon eine erhebliche Abkühlung an den Wänden stattfinden müsse, ehe das Gasgemenge vollständig verbrannt sei. Sie brachten eine Korrektur in der Weise an, dass sie auf Grund gewisser Voraussetzungen über die Zündgeschwindigkeiten und den zeitlichen Beginn der Wärmeabgabe ihre Druckdiagramme zeichnerisch behandelten, d. h. die Zündkurven extrapolierten. Auch abgesehen von dieser Korrektur stellen ihre Versuche einen erheblichen Fortschritt gegenüber denen von Berthelot und Vieille[1]) dar, die am Boden ihrer zylindrischen Bombe zündeten, während Mallard und le Châtelier die Zündung in der Mitte anbrachten. Langen[2]) hat berechnet, dass die auf diese Art erhaltenen Explosionsdrucke 25% höher, also mit erheblich geringern Verlusten verknüpft waren.

Dieser Autor erkannte auch die Bedeutung, die die Form des Explosionsgefässes für die Grösse der Verluste hat. Er zeigte, dass die Kugel als derjenige Körper, der bei gegebenem Volumen die kleinste Oberfläche besitzt, am günstigsten ist. Aus experimentellen Gründen — nämlich wegen der Montierung seines Manometers — musste er aber von der Verwendung einer vollkommenen Kugel als Explosionsgefäss absehen und einen zylinderförmigen Ansatz mit in Kauf nehmen. Zur Druckmessung benutzte er einen Kolbenindikator. Seine Druckdiagramme sind im wesentlichen denen von Mallard und le Châtelier ähnlich, und er hat eine Korrektur für die Wärmeverluste in analoger Weise wie sie angebracht.

Den entscheidenden Fortschritt brachte die Einführung des Membranmanometers durch Pier[3]). Infolge seiner kleinen Masse, die praktisch überhaupt nicht in Betracht kommt, gibt das Manometer den Druckverlauf vorzüglich wieder. Es konnte an einer vollkommen kugelförmigen Bombe angebracht werden, die Zündung erfolgte genau in der Mitte der Bombe, die einen Inhalt von ca. 35 Liter hatte, also sehr gross war, und so war Pier wohl zu der Annahme berechtigt, dass bei seinen Versuchen die Verluste sehr weitgehend zurückgedrängt seien. Auch erhielt er vorzügliche Druckdiagramme, bei denen das Ende der Zündkurve und der Anfang der Abkühlungskurve durch eine scharfe

[1]) Zitiert nach Langen.

[2]) Loc. cit.

[3]) Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 536 (1909).

Spitze charakterisiert war, und so nahm er von jeder Korrektur für Wärmeverluste Abstand.

Nun fand aber Bjerrum[1]), der die Versuche Piers fortsetzte, eine erheblich geringere Explosionstemperatur, wenn er eine bestimmte Gasmischung bei ca. $^1/_7$ Atm. Anfangsdruck, als wenn er die gleiche Mischung bei 1 Atm. Anfangsdruck zur Explosion brachte. Er schloss daraus, dass entgegen der Annahme Piers erhebliche Wärmeverluste vorhanden sein müssten, und hoffte, diese auf Grund folgender Überlegung berechnen zu können.

Da die Wärmeabgabe durch Leitung wie durch Strahlung vom Druck unabhängig, anderseits aber der gesamte Energieinhalt der Bombe dem Anfangsdruck proportional ist, so müssen die Verluste dem Anfangsdrucke umgekehrt proportional sein. Oder mit andern Worten: die absoluten Wärmeverluste sind unabhängig vom Druck, der absolute Wärmeinhalt aber dem Anfangsdruck proportional, folglich die prozentualen Wärmeverluste dem Anfangsdruck umgekehrt proportional.

Theoretisch scheint diese Überlegung unanfechtbar zu sein, allein es fällt auf, dass es Bjerrum anscheinend unmöglich war, seine Theorie konsequent durchzuführen; denn er kommt schliesslich zu Verlusten von 14% bei $^1/_7$ Atm. und 2·7% bei 1 Atm. Anfangsdruck, welche Zahlen die geforderte Proportionalität durchaus vermissen lassen. Es scheinen da also Unregelmässigkeiten vorzuliegen, die weiter zu verfolgen an und für sich schon interessant und vor allem auch wichtig war, weil man hoffen konnte, so zu einer genauen Kenntnis der Verluste zu kommen.

Zu diesem Zweck schien es am besten, nicht nur zwei Versuchsreihen bei verschiedenen Anfangsdrucken miteinander zu vergleichen, sondern womöglich mehrere. Es eignen sich dazu aus verschiedenen Gründen Knallgasexplosionen mit Wasserstoff als inertes Gas am besten. Diese Explosionen bieten nämlich experimentell die verhältnismässig geringsten Schwierigkeiten, was bei der grossen Anzahl von Versuchen nicht unwesentlich war. Ferner verlaufen sie sehr schnell und doch nicht zu brisant, und die Reaktionsgeschwindigkeiten variieren nicht sehr, zeigen aber doch eine gewisse regelmässige Abhängigkeit von der Menge des überschüssigen Wasserstoffs und vom Anfangsdruck. Alles Umstände, die für die vorliegende Untersuchung von Bedeutung sind.

Da Bjerrum angibt, dass er Explosionen, die er bei weniger als $^1/_7$ Atm. Anfangsdruck anstellte, überhaupt nicht mehr berechnen konnte, vermutete ich, dass auch schon bei $^1/_7$ Atm. Anfangsdruck und vielleicht überhaupt bei geringen Anfangsdrucken Anomalien in bezug auf die

[1]) Zeitschr. f. Elektroch. **17**, 731 (1911).

Verluste vorhanden sein müssten. Ausser zwei Versuchsreihen bei 1 Atm. und 0·2 Atm. stellte ich daher auch eine bei höherem, nämlich bei 2 Atm. Anfangsdruck an. Die experimentellen Schwierigkeiten, die man dabei vielleicht hätte erwarten können, blieben aus, so dass man in Zukunft zweifellos noch beträchtlich weiter in dieser Richtung wird gehen können. Und es sei gleich hier vorwegnehmend bemerkt, dass dieser Übergang zu höhern Anfangsdrucken ganz unabhängig von der Art oder der Möglichkeit der Verlustberechnung einen Fortschritt bedeutet, da bei höhern Anfangsdrucken die Verluste zweifellos prozentisch kleiner werden.

Es folgen nunmehr in Tabelle 1 die Daten meiner Versuchsreihen von 2, 1 und 0·2 Atm. nebst der Bjerrumschen Versuchsreihe von 0·14 Anfangsdruck. Und zwar bedeutet:

p_0 den Anfangsdruck in Atmosphären,

T_0 die Anfangstemperatur,

T_e die Explosionstemperatur,

$Mi_{H_2} = \frac{p_0 - 3p_{O_2}}{2p_{O_2}}$, ($p_{O_2}$ = Partialdruck des Sauerstoffs),

t die Reaktionszeit, d. i. die Zeit vom Beginn der Zündung bis zur Erreichung des Maximaldrucks. Der bessern Übersicht wegen

Tabelle 1.

Nr.	p_0	T_0	T_e	Mi	t
71	2·053	291°	2467	3·038	0·5
72	2·053	291	2655	2·583	0·3
73	2·068	291	2195	3·838	1·1
74	2·068	291	2882	2·092	0·2
75	1·029	291	2478	2·988	0·7
76	1·035	291	2701	2·469	0·5
77	1·023	291	2866	2·097	0·4
78	1·031	291	2236	3·714	0·9
79	1·031	291	2808	2·229	0·5
64	0·1996	291	2541	2·528	1·0
65	0·2025	291	2241	3·075	1·2
66	0·2048	291	2566	2·372	0·8
68	0·2066	291	2516	2·409	1·0
70	0·2063	291	2966	1·481	0·8
40*	0·1375	291	2578	2·045	—
38*	0·1687	291	2718	1·753	—
30*	0·1455	291	2868	1·503	—
51*	0·1371	291	2928	1·302	—
29*	0·1313	291	3103	0·991	—

Die mit * bezeichneten Versuche sind die Versuche von Bjerrum; ihre Temperaturen sind ohne Korrektur für Wärmeverluste neu berechnet.

wurde t in cm der Abszisse ausgedrückt. Die Trommel lief bei allen Versuchen mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit von $3\,\text{sec}^{-1}$ und es ist 1 cm der Abszisse $= 5{\cdot}5\,.\,10^{-3}$ sec.

Die Versuche sind sämtlich auf die einheitliche Anfangstemperatur $T_0 = 291^0$ abs. umgerechnet worden. Unter der bei den geringen in Betracht kommenden Temperaturdifferenzen von wenigen Graden wohl gestatteten Annahme, dass die Temperatursteigerung von den Anfangstemperaturen unabhängig ist, geschieht dies einfach, indem man zur Explosionstemperatur $(291 - T_0)$ addiert.

Was nun die Berechnung der Verluste anbetrifft, so ist zunächst ein prinzipieller Einwand zu erheben gegen die Art, wie Mallard und le Châtelier, Langen und zuletzt Bjerrum ihre Korrekturen angebracht haben. Diese Forscher haben immer — die ersten durch graphische Behandlung ihrer Diagramme, Bjerrum durch Rechnung — ihre Drucke korrigiert, so als ob Drucke verloren gegangen wären, während doch Wärme verloren gegangen ist. Sie haben also mit Temperaturen gerechnet, die sie gar nicht erreicht haben, sondern nur — die Richtigkeit der Korrektur vorausgesetzt — erreicht haben würden, wenn keine Wärmeverluste stattgefunden hätten. Das mag vielleicht angängig erscheinen, wenn es sich um rohe Temperaturbestimmungen oder um geringfügige Verluste, gleichbedeutend mit einer Temperaturdifferenz von wenigen Graden handelt. Nicht erlaubt aber ist es bei der heute möglichen exakten Temperaturbestimmung, die sicher auf etwa 5^0 also auf einige Promille genau ist, und bei beträchtlichen Korrektionen. So hat Bjerrum Korrektionen bis zu $14\,\%$ angebracht, hat also mit Temperaturen gerechnet, die etwa 400^0 höher waren als die wirklich von ihm erreichten. Diese Art von Rechnung muss den Wert der erhaltenen Resultate, ganz besonders wenn es sich um die Bestimmung von chemischen Gleichgewichten handelt, stark beeinträchtigen.

Ich habe danach die Verluste in Kalorien berechnet. Um nämlich eine und dieselbe Temperatur zu erreichen, darf man, von kleinerem Anfangsdruck ausgehend, nicht so viel inertes Gas beimengen, als wenn man von höhern Anfangsdrucken ausgeht. Diese Differenz der zugefügten Mole inerten Gases gibt ein Mass für die durch Wärmeabgabe verlorenen Kalorien.

Man hat die beiden Gleichungen:

$$Q(1 - \alpha_1) = (T_e - T_0)\, C_{v\,H_2O} + Mi_1\, C_{v\,H_2}) \qquad (1)$$

$$Q(1 - \alpha_2) = (T_e - T_0)\,(C_{v\,H_2O} + Mi_2\, C_{v\,H_2}) \qquad (2)$$

und daraus:

$$\alpha_2 - \alpha_1 = \frac{T_e - T_0}{Q}\,(Mi_1 - Mi_2)\,.\,C_{v\,H_2}. \qquad (3)$$

Ferner ist:

$$\alpha_1 : \alpha_2 = \frac{p_2}{Mi_2 + 1{\cdot}5} : \frac{p_1}{Mi_1 + 1{\cdot}5} = \frac{r_2}{r_1}. \qquad (4)$$

Diese Beziehung besagt, dass die Verluste nicht nur nach dem Ansatze Bjerrums dem Anfangsdruck umgekehrt, sondern auch $(Mi + 1{\cdot}5)$ direkt proportional sind. Letzteres folgt daraus, dass der Wärmeinhalt der Bombe um so grösser ist, je kleiner Mi.

Aus (3) und (4) folgt:

$$\alpha_1 = \frac{T_e - T_0}{Q} (Mi_1 - Mi_2) . C_{v\,H_2} \frac{r_2}{r_1 - r_2}. \qquad (5)$$

Der Wert $C_{v\,H_2}$ wurde berechnet nach der von Pier[1]) gegebenen Formel:

$$C_{v\,H_2}^{(0^0,\ t^0)} = 4{\cdot}700 + 0{\cdot}000\,45\ t.$$

In der folgenden Tabelle sind die betreffenden Werte für zwei Temperaturen, 2500 und 2900°, zusammengestellt. Die Werte von Mi sind durch graphische Interpolation gefunden.

Tabelle 2.

T_e	p	Mi_{H_2}	r
2900°	2	2·055	0·562
2900	1	2·03	0·283
2900	0·2	1·63	0·064
2900	0·13	1·37	0·045
2500	2	2·96	0·448
2500	1	2·95	0·225
2500	0·2	2·52	0·050
2500	0·14	2·20	0·038

In der nachfolgenden Tabelle sind die Wärmeverluste für zwei Temperaturen und für alle untersuchten Anfangsdrucke berechnet nach Gleichung (5), indem jeweils ein Anfangsdruck mit den drei andern

Tabelle 3.

		Verlustgrad $(100\,\alpha)$ durch Kombination mit			
T_e	bei p_1	$p_2 = 2$	$p_2 = 1$	$p_2 = 0{\cdot}2$	$p_2 = 0{\cdot}14$
2900	2	—	0·68	1·47	1·61
	1	1·35	—	3·16	3·37
	0·2	12·9	17·4	—	23·0
	0·13	20·1	21·2	32·8	—
2500	2	—	0·22	1·21	1·54
	1	0·44	—	2·76	3·35
	0·2	10·8	12·5	—	22·3
	0·14	18·1	19·4	29·4	—

[1]) Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 539 (1909).

Anfangsdrucken bombiniert wurde. Man findet so für jeden zusammenhängenden Wert von Druck und Temperatur je drei Werte für α, die untereinander übereinstimmen müssen, wenn der Ansatz richtig ist. Wie man aber sieht, ist dies keineswegs der Fall.

Die in der 3. bis 6. Spalte stehenden Werte einer Horizontalreihe müssten konstant sein, zeigen aber einen starken Gang in dem Sinne, dass sich grössere Verluste berechnen, wenn man kleinere Anfangsdrucke zur Berechnung heranzieht. Unser Ansatz genügt also nicht, und es fragt sich, wie er zu modifizieren oder zu ergänzen wäre.

Es liegt nahe, die Explosionszeiten zu berücksichtigen, was jedoch leider nicht ohne weiteres möglich ist. Man ist bei diesen Rechnungen immer darauf angewiesen, auf eine bestimmte Temperatur zu interpolieren. Nun sind zwar die Explosionszeiten immer um so kürzer, je grösser der Anfangsdruck, und je höher die Explosionstemperatur. Daneben üben aber noch allerlei unkontrollierbare Umstände ihren Einfluss aus wie z. B. der trotz sorgfältiger Trocknung wechselnde Feuchtigkeitsgehalt der Gase, so dass man nur sehr unsicher interpolieren kann. Weit schwerer aber noch wirkt der Umstand, dass man nicht weiss, in welchem Grade die Wärmeverluste von den Explosionszeiten abhängig sind. Die Verluste den Zeiten einfach proportional zu setzen, wäre nur dann erlaubt, wenn eine Vergrösserung der Explosionszeit sich auf das ganze Druckintervall vom Beginn der Zündung bis zur Erreichung des Maximaldrucks gleichmässig verteilte. In Wirklichkeit verlaufen aber alle Explosionen mit Wasserstoff im Überschuss ziemlich gleich schnell, sobald das Drucksteigerungsverhältnis $\frac{p_e}{p_0}$ einen gewissen Wert, etwa $^1/_3$ des Maximalwerts erreicht hat. Die Unterschiede in den Explosionszeiten entfallen also im wesentlichen auf das Intervall vom Einsetzen der Zündung bis zur Erreichung einer verhältnismässig niedern Temperatur, in dem die Wärmeverluste wegen des geringen Temperaturgefälls nur klein sein können.

Wenn man also die Verluste den Zeiten einfach proportional setzt, räumt man diesen einen grössern Einfluss auf die Verluste ein, als sie wohl tatsächlich haben mögen. Trotzdem ist es interessant, die Rechnung einmal in dieser Weise zu führen und sich so einen qualitativen Überblick zu schaffen.

Gleichung (5) erhält dann folgende Gestalt:

$$\alpha_1 = \frac{T_e - T_0}{Q}(Mi_1 - Mi_2) \cdot C_{v\,H_2} \frac{r_2 \tau_1}{r_1 \tau_2 - r_2 \tau_1}.$$

Die Werte von t kann man aus der 6. Spalte von Tabelle 1 inter-

polieren und findet für $T_2 = 2900^0$, dass sich für die Anfangsdrucke von 2, 1 und 0·2 Atm. die Zeiten etwa wie 1 : 2 : 4 verhalten.

Man findet dann für 100 α bei 2900° und 2 Atm. Anfangsdruck:

0·23, bzw. 0·69,

je nachdem ob man 2 Atm. und 1 Atm. oder 2 Atm. und 0·2 Atm. kombiniert. Die entsprechenden Werte ohne Berücksichtigung der Explosionszeiten sind — wie aus Tabelle 3 zu entnehmen ist:

0·68, bzw. 1·47.

Diese Zusammenstellung zeigt folgendes:

1. Unter Berücksichtigung der Explosionszeiten berechnen sich noch kleinere Verluste.

2. Die Übereinstimmung der auf diese Weise gewonnenen Werte ist besser, ohne jedoch genügend zu sein.

Beide Wirkungen sind aber, wie nochmals betont sein möge, übertrieben, weil einfach α proportional τ gesetzt worden ist.

Eine andere Möglichkeit, die vorhandenen Diskrepanzen zu erklären, bietet sich in der Annahme, dass die Wärmeverluste nicht ausschliesslich auf Wärmeabgabe an die Bombenwände zurückzuführen, sondern zu einem gewissen Teil durch eine endotherme Reaktion verursacht sind. Bei unsern Versuchsbedingungen — Wasserdampf mit Wasserstoff im Überschuss — käme als einziger denkbarer endothermer Vorgang die Dissociation des Wasserstoffmoleküls in Atome in Betracht.

Nun hat Langmuir[1]) auf Grund von Wärmeleitfähigkeitsmessungen die Dissociation des Wasserstoffs bestimmt. Tabelle 4 gibt einen Auszug aus seinen Resultaten.

Tabelle 4.

Dissociationsgrad des Wasserstoffs bei 1 Atm. nach Langmuir.

T	100α
2500	3·7
2700	10·8
2900	23·8
3100	43·0
3300	68·0

Die vorstehenden Dissociationsgrade beziehen sich auf Wasserstoff von Atmosphärendruck. Als wahrscheinlichsten Wert für die Wärmetönung der Reaktion $2H = H_2 + Q$ findet Langmuir 550000 Joules = rund 131000 kal.

Es verlohnt sich, einmal zu prüfen, wie sich die Resultate der Explosionsmethode mit den Ergebnissen Langmuirs in Einklang bringen

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 860 (1912).

lassen. Eine Rechnung, die hier nicht ausgeführt werden soll, zeigt, dass die Werte der Tabelle 4 unmöglich quantitativ richtig sein können. Man müsste sonst zugeben, dass man bisher bei hohen Temperaturen die Kapazität des Systems, d. h. $C_{v\,H_2O} + Mi\,C_{v\,H_2}$, um ca. 30% zu hoch angenommen hat. Das wäre aber gleichbedeutend mit einem völligen Verzicht auf den Anstieg der spezifischen Wärmen, der doch durch andere Methoden und bei tiefern Temperaturen sicher erwiesen ist. Nimmt man aber an, dass die Langmuirsche Skala nur um etwa 150° verschoben ist, so dass also erst einer Temperatur von 2840° eine Dissociation des Wasserstoffs von 10·2% entspricht, so kommt man schon zu Resultaten, die man nicht mehr ohne weiteres als indiskutabel bezeichnen kann.

Aus der Nernstschen Näherungsformel:

$$\log K' = \frac{Q}{4{\cdot}571\,.\,T} + \Sigma\nu\,.\,1{\cdot}75\,\log T + \Sigma\nu\,C,$$

wo $K' = \frac{x^2}{1-x^2}$ (für 1 Atm.), $\Sigma\nu = 1$ und $C = 3$ zu setzen ist, ergibt sich dann die Dissociationswärme des Wasserstoffs zu rund 140000 kal. Ich bin freilich der Ansicht, dass auch dieser Wert noch zu niedrig ist, und glaube, dass die Dissociationswärme mindestens 150000 kal. betragen dürfte. Immerhin sei die Rechnung einmal für $Q_{H_2} = 140000$ kal. durchgeführt, um zu sehen, welche Konsequenzen sich daraus ergeben.

Für die Reaktion $2\,H = H_2$ gibt das Massenwirkungsgesetz folgende Beziehung:

$$\frac{[H]^2}{[H_2]} = \frac{x^2}{(1-x)(1+x)} \cdot \frac{P}{RT} = \frac{x^2}{1-x^2} \cdot \frac{P}{RT} = K,$$

wo x den Dissociationsgrad des Wasserstoffs und P die Summe der Partialdrucke des undissociierten und des dissociierten Wasserstoffs bedeutet. Man kann also mit einer für unsere Zwecke hinreichenden Genauigkeit bei konstanter Temperatur den Dissociationsgrad des Wasserstoffs der Quadratwurzel aus seinem Partialdruck umgekehrt proportional setzen.

Ist nun bei unsern Versuchen der Wasserstoff dissociiert, ohne dass man es berücksichtigt, so berechnet man sich eine höhere Temperatur als die wirklich erreichte. Es ist nämlich $T_e = T_0 \frac{p_e}{p_0} \cdot \varepsilon$ und $\varepsilon = \frac{Mi + 1{\cdot}5}{Mi + 1}$. Findet Dissociation statt, so hat man $\varepsilon' = \frac{Mi + 1{\cdot}5}{Mi\,(1+x) + 1}$. Setzt man $Mi = 2{\cdot}055$ und $x = 0{\cdot}03$, so wird $\varepsilon' = 1{\cdot}141$, während

man $\varepsilon = 1{\cdot}162$ findet. Rechnet man also mit ε', so kommt man zu einer um ca. 2% tiefern Temperatur, als wenn man mit ε rechnet. Zu $x = 0{\cdot}03$ gelangt man unter der oben erwähnten Annahme, dass Wasserstoff bei Atmosphärendruck und 2840° zu 10·2% dissociiert sei, und indem man berücksichtigt, dass bei unsern Bedingungen (nämlich 2 Atm. Anfangsdruck und $Mi = 2{\cdot}055$) der Partialdruck des Wasserstoffs ca. 11·6 Atm. beträgt.

Man erhält dann folgende beiden Gleichungen, und zwar Gleichung I unter der Annahme, dass Wasserstoff dissociiert sei, Gleichung II unter der Annahme, dass er nicht dissociiert sei.

$$57290 - 0{\cdot}03 \,.\, 2{\cdot}055 \,.\, 140000 = (2840 - 291)\,(C_{v\,H_2O} + 2{\cdot}055\, C_{v\,H_2}. \quad \text{(I)}$$

$$57290 = (2900 - 291)\,(C_{v\,H_2O} + 2{\cdot}055\, C_{v\,H_2}). \quad \text{(II)}$$

Aus (I) folgt:

$$C_{v\,H_2O}^{(291^0,\ 2840^0)} + C_{v\,H_2}^{(291^0,\ 2840^0)} \,.\, 2{\cdot}055 = 19{\cdot}1.$$

Aus (II) folgt:

$$C_{v\,H_2O}^{(291^0,\ 2900^0)} + C_{v\,H_2}^{(291^0,\ 2900^0)} \,.\, 2{\cdot}055 = 21{\cdot}9.$$

Man findet also unter der Annahme einer Dissociation des Wasserstoffs für die Wärmekapazität des Systems einen um etwa 12·8% niedrigeren Wert, als man ohne eine solche Annahme bei einer um 60° höhern Temperatur findet. Wenn man bedenkt, dass es sich hier nur um eine Überschlagsrechnung unter gewissen willkürlichen Voraussetzungen handelt, so muss man zugeben, dass die Annahme einer ziemlich beträchtlichen Dissociation des Wasserstoffs nicht in einem unvereinbaren Gegensatz zu den Ergebnissen der Explosionsmethode steht. Der Sinn der von Bjerrum[1]) aufgestellten Quantenformeln ist der, dass die spezifischen Wärmen einem bestimmten Grenzwert zustreben; danach wäre es also gut denkbar, dass nach einem anfänglichen raschen Anstieg der spezifischen Wärmen der Anstieg wieder langsamer wird. In der Tat hat H. Russel[2]), der zum ersten Male bei einem Gas — nämlich bei Chlor — bis zum theoretischen Grenzwert herangekommen ist, diesen Grenzwert nicht wesentlich überschreiten können und erklärt dies damit, dass die bei höherer Temperatur zugeführte Energie vorwiegend zur Leistung der Dissociationswärme verbraucht werde.

Prinzipiell müsste es natürlich möglich sein, aus den oben mitgeteilten vier Versuchsreihen neben den eigentlichen Wärmeverlusten

[1]) Zeitschr. f. Elektroch. **17**, 731 (1911).

[2]) In einer demnächst erscheinenden Arbeit.

auch die scheinbaren (d. h. die Dissociation des Wasserstoffs) zu bestimmen. Man müsste nur entsprechend der neu hinzu gekommenen Unbekannten auch eine neue Gleichung hinzunehmen, was man erreichen kann, indem man jeweils drei Versuchsreihen kombiniert. Ich habe die Rechnung auszuführen versucht, jedoch leider ohne jedes Resultat. Das kann nicht wundernehmen, wenn man bedenkt, dass man den Einfluss der Explosionszeiten auf die Wärmeverluste nicht kennt, und dass die Explosionsversuche anscheinend um so ungenauer sind, je geringer die Anfangsdrucke.

Macht man die Annahme, dass bei einem Anfangsdruck von 2 und 1 Atm. gar keine Wärmeverluste vorhanden sind, so lässt sich bei 2800° und $Q_{H_2} = 130000$ eine Dissociation des Wasserstoffs wie in obigem Beispiel zu ungefähr 3% (bei $p_{H_2} = 11{\cdot}6$ Atm.) berechnen. Allein diese Berechnung stellt nicht nur ein — zweifellos übertriebenes — Maximum dar, da schon sehr kleine Wärmeverluste eine erheblich geringere Dissociation ergeben würden, sondern man kann noch nicht einmal sagen, dass aus unsern Ergebnissen mit Sicherheit überhaupt eine Dissociation des Wasserstoffs folgen müsse; denn schliesslich kommt diese bei tieferen Temperaturen — etwa bei 2300° — garnicht in Betracht, und dort lassen sich die Wärmeverluste auch nicht berechnen. Aber anderseits möge nochmals betont werden, dass — wenn die Langmuirschen Resultate auch quantitativ sicher nicht richtig sind — man auf Grund der Explosionsversuche vorläufig nicht mit Sicherheit entscheiden kann, ob eine verhältnismässig beträchtliche Dissociation des Wasserstoffs vorhanden ist oder nicht.

In bezug auf die Wärmeverluste kann man die Resultate dieser Untersuchung dahin zusammenfassen, dass die Verhältnisse nicht so einfach liegen, wie man angenommen hat. Wenn sich also auch kein allgemeiner Ansatz zur Berechnung der Verluste hat aufstellen lassen, so spricht doch alles dafür, dass die Wärmeverluste bei Knallgasexplosionen mit überschüssigem Wasserstoff äusserst gering sind, so dass man sie vernachlässigen darf.

3. Die spezifische Wärme des Wasserdampfs.

Bjerrum[1]) hat seine Knallgasexplosionen mit Wasserstoffüberschuss hauptsächlich nur angestellt, um sie mit analogen Explosionen, bei denen der Wasserstoff aber durch Stickstoff ersetzt war, zu vergleichen und so die Dissociation des Wasserdampfes zu bestimmen. Wie im

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 521 (1912).

nächsten Abschnitt gezeigt werden wird, fällt dabei die spezifische Wärme des Wasserdampfes heraus. Dagegen braucht man sie zur Aufstellung der Reaktionsisochore. Bjerrum hat demgemäss — gewissermassen nur nebenbei — aus seinen Versuchen bei $^1/_7$ Atm. Anfangsdruck auch die spezifische Wärme des Wasserdampfes bestimmt, hat es aber selbst für wünschenswert erklärt, dass diese Bestimmung bei höhern Anfangsdrucken wiederholt würde.

Die Bjerrumschen Untersuchungen erstrecken sich bis über 3000° abs., wobei jedoch zu beachten ist, dass seine Temperaturen infolge der falsch angebrachten Korrektur für Wärmeverluste um mehrere hundert Grad zu erniedrigen sind. Bjerrum[1]) hat folgende Formel aufgestellt:

$$C_{vH_2O}(0^0, T^0) = R\left[3 + 2\varphi(1.3) + \varphi(3.6) + \left(\frac{T}{3100}\right)^4\right],$$

wo $\varphi(\lambda)$ die Nernst-Lindenmannsche Funktion ist:

$$\varphi(\lambda) = \frac{\frac{1}{2}\frac{\beta c}{\lambda T}}{e^{\frac{\beta c}{\lambda T}} - 1} + \frac{\frac{1}{2}\frac{\beta c}{2\lambda T}}{e^{\frac{\beta c}{2\lambda T}} - 1}; \qquad (\beta c = 14580).$$

Nach dieser Funktion würde C_{vH_2O} einen höchst merkwürdigen Anstieg zeigen, der ein Glied $R\left(\frac{T}{3000}\right)^4$ notwendig machte.

Pier[2]) hatte früher auf Grund von Explosionen bei 1 Atm. Anfangsdruck und ohne Anbringung einer Korrektur für Wärmeverluste folgende Formel aufgestellt:

$$C_{vH_2O}(0^0, t^0) = 6{\cdot}065 + 0{\cdot}5 \,.\, 10^{-3}\, t + 0{\cdot}2 \,.\, 10^{-9}\, t^3.$$

Diese Formel ist nur bis ca. 2600° abs. anwendbar — so weit ist Pier mit seinen Messungen gekommen — und kann keineswegs extrapoliert werden; denn schon wenige hundert Grad höher käme man auf ganz unmöglich hohe Werte.

Meine Messungen erstrecken sich bis etwa 2900° abs. und haben den anormalen Anstieg, den Bjerrum gefunden hat, nicht bestätigt. Auf die vermutliche Ursache dieser Diskrepanz werde ich weiter unten eingehen. Bis etwa 2500° fallen meine Werte mit den von der Pierschen Formel geforderten praktisch zusammen. Weiter hinauf zeigt sich nicht nur kein beschleunigter, sondern ein verlangsamter Anstieg der spezifischen Wärme des Wasserdampfes.

Die Betrachtungen des vorigen Abschnittes rechtfertigen es, dass

[1]) Loc. cit.

[2]) Z f. Elektroch. 15, 539 (1909).

ich von einer Korrektur für Wärmeverluste Abstand genommen habe. In der Tat fallen die Versuche bei 1 Atm. und bei 2 Atm. Anfangsdruck so nahe zusammen, dass es nur einer erhöhten Genauigkeit der Messung — Näheres darüber wird im experimentellen Teil gesagt werden — zu danken ist, wenn die Versuche nicht regellos durcheinander liegen. Wenn Bjerrum zufällig anstatt Versuche bei 1 Atm. und $^1/_7$ Atm. zu vergleichen, solche bei 1 Atm. und 2 Atm. miteinander verglichen hätte, so würde er zweifellos geschlossen haben, dass die Annahme Piers, es seien keine nennenswerten Wärmeverluste vorhanden, durchaus gerechtfertigt sei. Dieser Schluss ist auch ziemlich unabhängig von einer eventuellen Dissociation des Wasserstoffs; denn bis zu einem gewissen Grade wird der Verbrauch der Dissociationswärme kompensiert durch die Vergrösserung von ε. Also wenn man einerseits mit einer zu grossen Wärmetönung rechnet, so rechnet man anderseits auch mit einer zu grossen Temperatur. Bringt aber diese Vernachlässigung einen Fehler mit sich, der aber, wie die Verhältnisse liegen, nicht erheblich sein kann, so wird er in dem Sinne liegen, dass man scheinbar zu hohe spezifische Wärmen gemessen hat. Dadurch würde also die Diskrepanz zwischen meinem Befund und dem Bjerrums nur vergrössert.

Diese Überlegung gibt aber zugleich auch eine Möglichkeit, die Diskrepanz zu erklären; denn die Dissociation des Wasserstoffs wird durch verringerten Druck sehr begünstigt. Man sieht leicht, wie man auf diese Art durch Versuche bei geringem Anfangsdruck einen zu hohen Temperaturkoeffizienten der spezifischen Wärme erhalten kann.

Eine andere Möglichkeit liegt in folgendem Umstande:

Bjerrum hat noch Versuche verwertet, bei denen die durch die Explosion verursachte Schwingungsamplitude 46% des gesamten Ausschlages betrug, bei meinen Versuchen betrug die grösste Schwingungsamplitude ca. 17% des gesamten Ausschlages. Es unterliegt keinem Zweifel — und Bjerrum selbst erörtert diese Möglichkeit —, dass ein nennenswerter Teil der Verbrennungsenergie so in Schwingungsenergie übergegangen und damit der Messung entzogen ist. Wie gross diese „Schwingungsverluste“ sind, das entzieht sich vorläufig noch der Berechnung, aber so viel ist sicher, dass Bjerrum auf diese Art grössere Verluste gehabt hat als ich und entsprechend grössere spezifische Wärmen finden musste.

Die Berechnung gestaltet sich wie folgt. Aus der Energiegleichung:

$$Q = (T_2 - T_1)\left(C_{v\,H_2O}^{(T_1,\,T_2)} + Mi_{H_2}\, C_{v\,H_2}^{(T_1,\,T_2)}\right),$$

erhält man:

$$C_{v\,H_2O}^{(T_1,\,T_2)} = \frac{Q}{T_2 - T_1} - Mi_{H_2} \cdot C_{v\,H_2}^{(T_1,\,T_2)}.$$

Für Q wurde der Wert 57290 kal.[1]) genommen. Die spezifische Wärme des Wasserstoffs wurde nach der von Pier[2]) aufgestellten Formel:

$$C_{v\,H_2}^{(0^0,\,t^0)} = 4{\cdot}70 + 4{\cdot}54 \,.\, 10^{-3}\, t$$

berechnet unter der Annahme, dass man diese lineare Funktion noch ca 300° weiter extrapolieren darf. Das ist bei dieser linearen Funktion wohl unbedenklich.

Die Resultate, die man so erhält, ergeben in dem betrachteten Temperaturgebiet von 2300—2900° einen nahezu linearen Anstieg der spezifischen Wärme des Wasserdampfs. Mit Rücksicht aber auf die Ergebnisse bei tieferen Temperaturen kommt man zu folgendem Ausdruck:

$$C_{v\,H_2O}^{(0^0,\,T^0)} = 5{\cdot}750 + 0{\cdot}783 \,.\, 10^{-3}\, T + 0{\cdot}626 \,.\, 10^{-6}\, T^2 + 4{\cdot}56 \,.\, 10^{-10}\, T^3 - 2{\cdot}18 \,.\, 10^{-17}\, T^5.$$

Tabelle 5.

Nr.	p_o	T_o	T_e beob.	T_e ber.
71	2·053	291	2467	2465
72	2·053	291	2655	2645
73	2·068	291	2195	2207
74	2·068	291	2882	2885
75	1·029	291	2478	2482
76	1·035	291	2701	2696
77	1·023	291	2866	2883
78	1·031	291	2236	2242
79	1·031	291	2808	2813

In der obigen Tabelle sind die beobachteten Explosionstemperaturen den durch Rechnung ermittelten gegenübergestellt. Die Übereinstimmung ist befriedigend, und zwar — worauf besonders hingewiesen sei — gleich gut bei den Versuchen mit 2 Atm. und mit 1 Atm. Anfangsdruck. Immerhin möchte ich mit Rücksicht auf die weiter oben besprochene Möglichkeit einer Dissociation des Wasserstoffs und wegen des verhältnismässig grossen Einflusses von eventuellen Wärmeverlusten (ein derartiger Fehler würde sich für die Bestimmung $C_{v\,H_2O}$ verdoppeln) die Genauigkeit meiner Formel auf nicht höher als $\pm$ 3% schätzen, soweit das hier untersuchte Temperaturgebiet in Frage kommt.

Die Messungen von Holborn und Henning[3]) nach der Durchströmungsmethode gibt meine Formel mit hinreichender Genauigkeit

[1]) Siehe Pier, Z. f. Elektroch. **15**, 538 (1909).
[2]) Z. f. Elektroch. **15**, 539 (1909).
[3]) Ann. d. Phys. [4] **23**, 899 (1907).

wieder. Die folgende Tabelle vereinigt die von diesen Autoren beobachteten, bzw. die von Levy[1]) unter Berücksichtigung der Abweichung des Wasserdampfs vom idealen Gaszustand und der Dissociation des Wasserdampfs umgerechneten Werte von $C_{p\,H_2O}$ und die aus der oben mitgeteilten Formel (unter Addition von $R = 1{\cdot}985$) berechneten Werte.

Tabelle 6.

$Cp_{H_2O}^{(383^0,\ T^0)}$ nach Holborn und Henning.

T	beobachtet	korrigiert (*Levy*)	berechnet
543	8·359	8·197	8·234
893	8·500	8·435	8·457
1093	8·796	8·749	8·638
1273	8·931	8·894	8·853
1473	9·259	9·209	9·140
1600	9·387	9·336	9·355

4. Die Dissociation des Wasserdampfs.

Nach dem Vorgange Piers[2]), der Kohlenoxyd—Sauerstoffexplosionen bei sehr kleinen Anfangsdrucken (zur Erhöhung des Dissociationsgrades der Kohlensäure) gemacht hat, aber allerdings diese Versuche nicht berechnen konnte, hat auch Bjerrum die Dissociation des Wasserdampfs (und weiterhin der Kohlensäure) durch Explosionen mit kleinem Anfangsdruck untersucht.

Nun liefert das Massenwirkungsgesetz folgende Beziehung, wo x den Dissociationsgrad des Wasserdampfs bedeutet:

$$\frac{[H_2]^2\,[O_2]}{[H_2O]^2} = \frac{x^3}{(1-x)^2\left(1+\frac{x}{2}\right)} \cdot \frac{P}{2\,RT} = K$$

Wie man daraus ersieht, ist der Dissociationsgrad nur ungefähr der Kubikwurzel aus dem Druck umgekehrt proportional. Wenn man also bei $^1/_7$ Atm. Anfangsdruck arbeitet, so hat man kaum den doppelten Effekt wie bei 1 Atm. Anfangsdruck und tauscht für diesen kleinen Vorteil die — wie weiter oben gezeigt wurde — vielfach erheblicheren Ungenauigkeiten ein, die mit Explosionen bei kleinen Anfangsdrucken verbunden sind.

Schon dieser Umstand liess eine Neubestimmung der Dissociation des Wasserdampfes wünschenswert erscheinen. Hinzu kam noch die mehrfach erwähnte Unsicherheit der Temperaturbestimmung Bjerrums,

[1]) Verh. d. d. physik. Ges. **11**, 329 (1909).

[2]) Z. f. Elektroch. **16**, 901 (1910).

die bei der Untersuchung eines chemischen Gleichgewichtes natürlich besonderen Einfluss hat, und schliesslich die infolge der neuen Bestimmung der spezifischen Wärme des Wasserdampfs veränderten thermischen Unterlagen, die eine Neuberechnung der Reaktionsisochore notwendig machten.

Die Untersuchung wurde durchgeführt, indem zwei Versuchsreihen von Knallgasexplosionen mit 1 Atm. Anfangsdruck, die eine mit Stickstoff, die andere mit Wasserstoff als inertes Gas miteinander verglichen wurden. Im ersten Fall ist der Wasserdampf bei der Explosionstemperatur dem Gleichgewicht entsprechend dissociiert, im zweiten Fall wird durch den überschüssigen Wasserstoff die Dissociation praktisch vollkommen zurückgedrängt.

Wenn der Wasserdampf sich dissociiert, geht die gewöhnliche Energiegleichung über in:

$$Q(1-x) = (T_e - T_0)\,[C_{v\,H_2O}(1-x) + Mi_{N_2} \cdot C_{v\,N_2} + x\,C_{v\,H_2} + 0{\cdot}5\,x\,C_{v\,O_2}]$$

Dividiert man durch $(1-x)$ und rechnet — was nur eine geringfügige Vernachlässigung bedeutet — die spezifischen Wärmen des durch die Dissociation frei gewordenen Wasserstoffs, bzw. Sauerstoffs gleich der des Stickstoffs, so ergibt sich:

$$Q = (T_e - T_0)\left(C_{v\,H_2O} + \frac{Mi_{N_2} + 1{\cdot}5\,x}{1-x}\,C_{v\,N_2}\right). \qquad (1)$$

Anderseits hat man, wenn man den Stickstoff durch Wasserstoff ersetzt, die Dissociation also zurückdrängt, und mit Mi''_{H_2} die gleiche Temperaturerhöhung $(T_e - T_0)$ erreicht (wobei $Mi''_{H_2} > Mi_{N_2}$).

$$Q = (T_e - T_0)\,(C_{v\,H_2O} + Mi''_{H_2} \cdot C_{v\,H_2}). \qquad (2)$$

Aus (1) und (2) folgt:

$$Mi'' \cdot C_{v\,H_2} = \frac{Mi + 1{\cdot}5\,x}{1-x} \cdot C_{v\,H_2},$$

und schliesslich:

$$x = \frac{Mi'' - Mi\,f}{Mi'' + 1{\cdot}5} \qquad \left[f = \frac{C_{v\,N_2}}{C_{v\,H_2}}\right] \qquad (3)$$

Nun braucht man aber zur Bestimmung der Temperatur selbst x; denn es ist:

$$T_e = T_0 \cdot \frac{p_e}{p_0}\,\frac{Mi + 1{\cdot}5}{Mi + 1 + 0{\cdot}5\,x}.$$

Man muss also durch Ausprobieren zum Ziele zu kommen suchen. Zuerst bestimmt man die Temperatur, indem man für x einen wahrscheinlichen Wert setzt. Dann ermittelt man durch graphische Interpolation den Wert von Mi''_{H_2}, der zur gleichen Temperatur führen würde. Dieses

Mi' wird in Gleichung (3) eingesetzt und x daraus berechnet. Mit dem so gefundenen x berechnet man nun aufs neue T_e und verfährt weiter genau wie vorher, bis man vollkommene Übereinstimmung erzielt.

Aus Gleichung (3) ersieht man ohne weiteres, dass die genaue Kenntnis des Verhältnisses der spezifischen Wärmen von Stickstoff und Wasserstoff von grosser Wichtigkeit ist, da es sich um die Bestimmung einer Differenz handelt.

Nach den Untersuchungen Piers[1]) ist:

$$C_{v\,N_2} = 4{\cdot}70 + 0{\cdot}45\,.\,10^{-3}\,t$$
$$C_{v\,N_2} = 4{\cdot}90 + 0{\cdot}45\,.\,10^{-3}\,t$$

In dem ganzen hier in Betracht kommenden Temperaturgebiet kann man danach $\frac{C_{vN_2}}{C_{vH_2}} = f = 1{\cdot}035$ mit hinreichender Genauigkeit setzen.

Bjerrum[2]) erhielt thermodynamisch brauchbare Werte nur, wenn er $C_{vH_2} = C_{vN_2}$ setzte. Man sieht, dass er so einen bedeutend grössern Effekt bekommt, wodurch sein Temperaturfehler — er rechnet mit zu hohen Temperaturen — kompensiert wird.

Wenn ich mit $f = 1{\cdot}035$ rechne, so erhalte ich für die Konstante J der Reaktionsisochore Werte, die durchweg viel zu klein sind (also eine zu grosse Dissociation anzeigen) und einen Gang in dem Sinne haben, dass sie um so kleiner sind, je grösser Mi_{N_2}, und also je tiefer die Temperatur ist. Rechne ich dagegen mit $f = 1{\cdot}07$, so erhalten die Werte J eine plausible Grösse, der Gang verschwindet, sie liegen regellos durcheinander. Thermodynamisch ist also die Wahl dieses Faktors gerechtfertigt, und sie lässt sich auch leicht aus dem Wesen der Methode heraus begreifen.

Gleichung (3) gilt nämlich streng nur unter der Voraussetzung, dass die Wärmeverluste bei den beiden verglichenen Versuchsreihen gleich sind. Das ist aber sicher nicht der Fall; denn die Stickstoffexplosionen verlaufen etwa 3—5 mal so langsam wie die Wasserstoffexplosionen. Stellen wir uns also vor, die Dissociation des Wasserdampfs sei genau bekannt, und man wollte nun umgekehrt aus den beiden Versuchsreihen das Verhältnis der spezifischen Wärme des Stickstoffs und des Wasserstoffs bestimmen, so würde man sicher einen grösseren Wert finden, als sich aus den Messungen Piers ergibt. Pier hatte nämlich bei seinen Stickstoffexplosionen, um die Dissociation des Wasserdampfs zurückzudrängen, immer Wasserstoff hinzugesetzt, der natürlich auch die Explosiosgeschwindigkeit erhöhte.

[1]) Z. f. Elektroch. **15**, 539 (1909).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 517 (1912).

In der nächsten Tabelle sind die experimentellen Grundlagen, die zur Berechnung des Dissociationsgrades von Wasserdampf dienen, angegeben. Aus experimentellen Gründen waren ausser Stickstoff auch geringe Mengen von Sauerstoff, bzw. Wasserstoff, in einem Falle, wo feucht explodiert wurde, auch von Wasserdampf zugegen. Die betreffenden Angaben finden sich in der sechsten Spalte ($\Sigma Mi - Mi_{N_2}$).

Tabelle 7.

Nr.	p_o	T_o	T_e	Mi	$(\Sigma Mi - Mi_{N_2})$	Mi'_{H_2}
80	1·031	290·8	2337	3·131	0·041 Mi_{H_2}	3·38
81	1·046	291·5	2505	2·649	0·021 „	2·93
83	1·030	291·2	2731	2·019	—	2·39
84	1·030	291·6	3092	1·360	0·009 Mi_{O_2}	1·71
89	1·031	292·1	2684	2·198	0·018 „ 0·083 Mi_{H_2O}	2·49

Verglichen wurden diese Explosionen mit den in Tabelle 1 unter Nr. 75—79 aufgeführten. Die durch graphische Interpolation gefundenen Werte Mi'_{H_2}, die zur gleichen Explosionstemperatur führen wie ΣMi, sind in der letzten Spalte verzeichnet.

Mit diesen Daten berechnet sich der Dissociationsgrad nach Gleichung (3), der nur für Versuch 89, wo Wasserdampf als inertes Gas zugegen war, entsprechend modifiziert werden musste.

Die Gleichgewichtskonstante K erhält man nach folgender Formel:

$$K = \frac{[H_2]^2 . [O_2]}{[H_2O]^2} = \frac{(Mi_{H_2} + x)^2 (Mi_{O_2} + 0{\cdot}5\, x)}{(Mi_{H_2O} + 1 - x)^2} \quad \frac{p_o}{T_o(1{\cdot}5 + \Sigma Mi)\, 0{\cdot}0821}, \quad (4)$$

in der $\frac{p_o}{T_o(1{\cdot}5 + \Sigma Mi)}$ für $\frac{p_e}{T_e(1 + \Sigma Mi)}$ gesetzt ist. Man kommt so zu den in Tabelle 8 verzeichneten Werten für K und für x.

Tabelle 8.

Nr.	T	$100\, x$	$\lg K$
80	2337	0·6	— 7·22
81	2505	2·34	— 6·61
89	2684	3·8	— 6·23
83	2731	5·9	— 5·86
84	3092	8·0	— 5·26

Thermodynamisch gestaltet sich die Berechnung wie folgt:
Für die spezifischen Wärmen haben wir die Formeln:

$$C_{v\,H_2}^{(0,\,T)} = 4{\cdot}650 + 3{\cdot}75\,.\,10^{-4}\,T^{1}),$$
$$C_{v\,O_2}^{(0,\,T)} = 4{\cdot}850 + 3{\cdot}75\,.\,10^{-4}\,T^{1}),$$
$$C_{v\,H_2O}^{(0,\,T)} = 5{\cdot}750 + 0{\cdot}783\,.\,10^{-3}\,T - 0{\cdot}626\,.\,10^{-6}\,T^2 + 4{\cdot}56\,.\,10^{-10}\,T^3 - 2{\cdot}18\,.\,10^{-17}\,T^{5\,2}).$$

Die Bildungswärme von einem Molekül Wasserdampf bei 291° abs. und bei konstantem Volumen rechnen wir mit 57290 cal.[3]), bzw. mit 114580 kal. für die Reaktion $2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O + U_T$. Dann ist nach dem bekannten Satze:

$$U_T = U_T + T\left(2\,C_{v\,H_2}^{(0,\,T)} + 1\,C_{v\,O_2}^{(0,\,T)} - 2\,C_{v\,H_2O}^{(0,\,T)}\right),$$

und unter Benutzung obiger Zahlenwerte:

$$U_T = 113820 + 2{\cdot}65\,T - 4{\cdot}41\,.\,10^{-4}\,T^2 + 1{\cdot}252\,.\,10^{-6}\,T^3 - 9{\cdot}12\,.\,10^{-10}\,T^4 + 4{\cdot}36\,.\,10^{-17}\,T^6\,.$$

Setzt man diesen Ausdruck in die Gleichung der Reaktionsisochore:

$$U_T = \frac{d\ln k}{dT}\cdot RT^2$$

ein, integriert und rechnet auf Briggsche Logarithmen um, so findet man:

$$\log k = \frac{-24900}{T} + 1{\cdot}335\log T - 0{\cdot}965\,.\,10^{-4}\,T + 0{\cdot}137\,.\,10^{-6}\,T^2 - 0{\cdot}665\,.\,10^{-10}\,T^3 + 0{\cdot}1907\,.\,10^{-17}\,T^5 + J\,.$$

Die unbekannte Integrationskonstante J in dieser Gleichung erhält man durch Vergleichung mit den beobachteten Werten von $\lg K$.

Tabelle 9.

Nr.	T	$\lg K$ beob.	J
80	2337	— 7·22	— 1·02
81	2505	— 6·61	— 0·93
89	2684	— 6·23	— 1·21
83	2731	— 5·86	— 0·98
84	3092	— 5·26	— 1·40
		Mittel	— 1·11

Mit Rücksicht auf die frühern Bestimmungen des Dissociationsgrades nach andern Methoden wurde statt $J = -1{\cdot}11$ der Mittelwert $J = -1{\cdot}08$ gewählt.

Die vollständige integrierte Gleichung der Reaktionsisochore lautet also:

---

[1]) Auf absolute Temperaturen umgerechnet nach den von Pier, Z. f. Elektroch. 15, 539 (1909) gegebenen Formeln.

[2]) Siehe den vorigen Abschnitt.

[3]) Siehe Pier, Z. f. Elektroch. 15, 538 (1909).

$$\log K = \frac{-24900}{T} + 1{\cdot}335 \log T - 0{\cdot}965 \,.\, 10^{-4}\, T + 0{\cdot}137 \,.\, 10^{-6}\, T^2$$
$$- 0{\cdot}665 \,.\, 10^{-10}\, T^3 + 0{\cdot}1907 \,.\, 10^{-17}\, T^5 - 1{\cdot}08$$

In Tabelle 10 sind nun die sämtlichen bisher beobachteten den nach dieser Gleichung berechneten Dissociationsgraden von Wasserdampf gegenübergestellt. Und zwar beziehen sich die Dissociationsgrade auf Atmosphärendruck; die Berechnung erfolgte also auf Grund folgender Formel:

$$\frac{x^3}{(1-x)^2\left(1+\frac{x}{2}\right)} = 2RT \,.\, K$$

Tabelle 10.

Methode	T	$-\lg K$ ber.	$100\,x$ ber.	beob.
—[1]	700	32·87	$5{\cdot}4 \,.\, 10^{-9}$	$7{\cdot}6 \,.\, 10^{-9}$
Erhitzter Platindraht[2]	1300	16·11	0·0029	0·0027
Durchströmung[3]	1397	14·74	0·0085	0·0078
„ [3]	1480	13·72	0·0186	0·0189
Erhitzter Platindraht[2]	1500	13·50	0·0221	0·0197
Durchströmung[3]	1561	12·83	0·0369	0·034
Halbdurchlässige Wand[4]	1705	11·46	0·107	0·102
„ [5]	2155	8·36	1·18	1·18
„ [5]	2257	7·84	1·76	1·77
Explosionsmethode[6]	2337	7·28	2·7	2·8
„ [6]	2505	6·76	4·1	4·5
„ [6]	2684	6·12	6·6	6·2
„ [6]	2731	5·96	7·4	8·2
„ [6]	3092	4·95	15·4	13·0

Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Werten ist bis 2257° sehr gut und auch bei meinen Versuchen so gut, als man nach der Art der Methode — es handelt sich um eine Differenzenbestimmung — erwarten kann.

Es folgt nun eine Zusammenstellung der nach der Bjerrumschen und nach meiner Reaktionsisochore für meine Versuchstemperaturen berechneten Werte von lg K.

---

[1]) Berechnet aus dem Deacongleichgewicht, Nernst, Z. f. Elektroch. 15, 687 (1909).
[2]) Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. 28, 135 (1906).
[3]) Nernst u. v. Wartenberg, Zeitschr. f. physik. Chemie 56, 513 (1906).
[4]) Loewenstein, Zeitschr. f. physik. Chemie 54, 707 (1906).
[5]) v. Wartenberg, Verh. d. d. physik. Ges. 8, 97 (1906).
[6]) Siegel (diese Arbeit).

Tabelle 11.

T	lg K ber. (*Bjerrum*)	lg K ber. (*Siegel*)
2337	— 7·41	— 7·28
2505	— 6·66	— 6·76
2684	— 6·02	— 6·12
2731	— 5·87	— 5·96
3092	— 4·89	— 4·95

Wie man sieht, sind meine Werte von denen Bjerrums nur wenig verschieden, und deshalb möge nochmals darauf hingewiesen werden, dass die experimentellen wie die thermodynamischen Grundlagen beider Untersuchungen ganz andere sind.

Für die E. M. K. der Knallgaskette bei 1 Atm. hat man:

$$E = \frac{0{\cdot}0001983}{4} \cdot T \log \frac{1}{K'^2_\pi},$$

π bedeutet den Dampfdruck des Wassers (0·0191 Atm. bei 290° abs.); $\log K' = \log (K . RT)$ und $\log K$ ergibt sich nach der Reaktionsisochore zu — 83·673.

Es folgt also: $E_{290} = 1{\cdot}2325$ Volt

in sehr guter Übereinstimmung mit dem früher von Nernst und v. Wartenberg[1]) berechneten Werte ($E_{290} = 1{\cdot}2322$) und mit dem von Lewis und Brönsted experimentell auf indirektem Wege ermittelten $E_{290} = 1{\cdot}231 \pm 0{\cdot}003$.

5. Explosionen mit Sauerstoff im Überschuss.

Die Explosionsmethode findet ihre Grenze in bezug auf die Erreichung noch höherer Temperaturen bald in den immer heftiger auftretenden Schwingungen der Membran, von denen weiter oben schon die Rede war. Man muss sie als erzwungene Schwingungen[2]) ansehen, über die die Eigenschwingung der Membran nur superponiert ist. Sie stören in zweifacher Hinsicht: einmal, indem sie die Messung des Druckmaximums auf dem Photodiagramm unsicher und schliesslich sogar unmöglich machen, und zweitens, indem sie einen gewissen, unbekannten Teil der Wärmeenergie verbrauchen und der Messung entziehen. Man könnte wohl eine Einrichtung treffen, um die Schwingungen der explodierten Gasmasse wenigstens zu einem grossen Teil von der Membran fern zu halten. Dadurch wäre aber nur dem ersten Übelstand gesteuert, während der zweite davon unberührt bleiben würde. Man ist

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 544 (1906).

[2]) Bjerrum, Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 528 (1912).

also durchaus darauf angewiesen, die Schwingungen überhaupt nicht erst entstehen zu lassen.

Nun sind im allgemeinen die Schwingungen um so heftiger, je kürzer die Reaktionsdauer ist. Diese variiert einmal mit der Menge des zugesetzten inerten Gases (*Mi*) in dem Sinne, dass sie um so kürzer wird, je geringer *Mi*, und also je höher die Explosionstemperatur ist, dann aber hängt die Reaktionsdauer natürlich auch ab von der Art der Reaktion und von der Art des zugesetzten inerten Gases. So sind Knallgasexplosionen mit Sauerstoff im Überschuss nicht ausführbar, weil sie zu brisant verlaufen. Dagegen gelang es Pier[1]) Acetylenexplosionen mit Sauerstoff im Überschuss bis etwa 2450° abs. zu messen. Es mag dahingestellt bleiben, ob dieser Erfolg darauf zurückzuführen ist, dass Acetylenexplosionen langsamer verlaufen als Knallgasexplosionen, oder darauf, dass infolge der grossen Verbrennungswärme des Acetylens erheblich grössere Mengen Sauerstoffs (25—15 *Mi* gegen 9—5 *Mi* bei Knallgasexplosionen) zugesetzt werden konnten. Jedenfalls musste nach einer Reaktion gesucht werden, die genügend langsam verläuft, um mit überschüssigem Sauerstoff noch Messungen bei höhern Temperaturen zu ermöglichen.

Diese wurde schliesslich in der Verbrennung von Ammoniak zu Wasserdampf und Stickstoff (nebst kleinen Mengen Stickoxyd) gefunden. Es wurden Temperaturen von ca. 3000° erreicht, ohne dass störende Schwingungen auftraten. Trotzdem liessen sich die Versuche nicht verwerten; denn wenn man alle spezifischen Wärmen als bekannt annimmt (die des Sauerstoffs durch Extrapolation der von Pier gegebenen Formel) und unter Berücksichtigung des Stickoxydgleichgewichtes nun rückwärts die Verbrennungswärme des Ammoniaks berechnet, findet man um etwa 10% zu kleine Werte.

Die Reaktion verläuft etwa zehnmal so langsam als die Knallgasexplosionen mit Wasserstoffüberschuss, und bei den damaligen Anschauungen über die Grösse der Wärmeverluste konnte man wohl annehmen, dass diese die Ursache der erwähnten Diskrepanz seien. Nachdem ich aber dann die Frage der Wärmeverluste in dem Falle der Knallgasexplosionen mit Wasserstoffüberschuss genauer untersucht hatte und zu höhern Anfangsdrucken übergegangen war, nahm ich in natürlicher Konsequenz dieser Versuche die Ammoniakexplosionen wieder auf, und zwar mit einem Anfangsdruck von 2 Atm. Erwartet wurde natürlich eine prozentuale Verringerung der Wärmeverluste und damit höhere

[1]) Zeitschr. f. Elektroch. **16**, 898 (1910).

Werte des Drucksteigerungsverhältnisses $\frac{p_e}{p_o}$. Das ebenso überraschende wie interessante Ergebnis aber waren um 9—10 % niedrigere Werte von $\frac{p_e}{p_o}$.

Das beweist: die Differenz zwischen der gegebenen und der rückwärts berechneten Verbrennungswärme ist zum überwiegenden Teile nicht auf Wärmeabgabe an die Wand, sondern auf eine endotherme Reaktion zurückzuführen, die durch höhern Druck ausserordentlich stark begünstigt wird, also zu einem ziemlich hochmolekularen Produkt führen muss. Unter der Annahme, dass dies eine Verbindung vom Typus $H_2O_n\,(n > 2)$ sei, lässt sich eine ganze Reihe von anormalen Erscheinungen unter einem Gesichtspunkt zusammenfassen. Zunächst seien aber die experimentellen Daten, obgleich sie sich vorläufig der Berechnung entziehen, im Interesse einer eventuell später möglichen Verwertung wiedergegeben.

Die Reaktionsgleichung lautet, von der unbekannten endothermen Verbindung abgesehen:

$$NH_3 + (0{\cdot}75 + 0{\cdot}5\,x + Mi)\,O_2 = 1{\cdot}5\,H_2O + 0{\cdot}5\,(1-x)\,N_2 + x\,NO + Mi\,O_2 + Q_{NH_3} - x\,Q_{NO}.$$

Es bedeutet:

X = Bildungsgrad von Stickoxyd

Q_{NO} = Bildungswärme „ „ = 21600 kal.[1])

Q_{NH_3} = Verbrennungswärme von Ammoniak = 91300[1])

— Verdampfungswärme $1{\cdot}5 \,.\, 18 \,.\, 590$ = 15930

— Arbeit der Atmosphäre $1{\cdot}25 \,.\, 290$ = 360 16290

= 75010 kal.

Die gebildete Menge NO berechnet sich aus $\frac{[NO]^2}{[N_2]\,.\,[O_2]} = K$

$= \frac{x^2}{\left(0{\cdot}5 - \frac{x}{2}\right)\left(Mi - \frac{x}{2}\right)}$ mit genügender Annäherung zu $x = \sqrt{\frac{K \,.\, Mi}{2}}$.

Die Werte von K wurden der Arbeit von Nernst[2]) über das Stickoxydgleichgewicht entnommen. Diese Reaktion spielt übrigens bei unsern Betrachtungen keine Rolle wegen der geringen Bildungswärme und den

[1]) Berthelot, Thermochimie.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 49, 213 (1906).

kleinen Mengen (im Maximum wurde bei 2923° 0·066 Mol *NO* berechnet) und vor allem weil die Reaktion gemäss der Gleichung

$$N_2 + O_2 = 2\,NO$$

ohne Änderung der Molzahl vor sich geht und also vom Druck unabhängig ist.

Eine Dissociation des Wasserdampfs wird durch den überschüssigen Sauerstoff praktisch zurückgedrängt.

Es folgen nun die auf eine einheitliche Anfangstemperatur von 291° abs. umgerechneten experimentellen Ergebnisse.

Tabelle 12.

Nr.	*Mi*	p_0	$\frac{p_e}{p_0}$	T_e	$\frac{100\,X}{NO}$	*Q* ber. statt 75000	*Q* ber. — 75000	
24	1·290	1·037	10·87	2923	6·6	69126	— 5875	Mittel
26	1·542	1·01	10·42	2820	6·2	69440	— 5560	— 5300
28	1·770	1·043	9·88	2682	5·6	70510	— 4490	
85	1·450	2·040	9·60	2587	4·4	59750	— 15250	
88	1·614	2·063	9·27	2510	4·1	59290	— 15710	Mittel
86	1·786	2·038	8·93	2426	3·7	58400	— 16600	— 15900
87	2·018	2·062	8·67	2363	3·5	58950	— 16050	

Die Wärmeverluste, die bei diesen ausserordentlich langsamen Explosionen sicher nicht unbeträchtlich sind, wirken in dem Sinne, die Diskrepanz zwischen den beiden Versuchsreihen noch zu vergrössern. Im entgegengesetzten Sinne wirkt ein anderer Umstand. Berechnet man nämlich ε unter Vernachlässigung einer eventuell entstehenden hochmolekularen Verbindung, so kommt man zu niedrigen Temperaturen. Und zwar wird dieser Fehler grösser bei der Versuchsreihe mit 2 Atm. Anfangsdruck, wo die vermutete endotherme Verbindung in grösserer Konzentration vorhanden sein muss. Nimmt man — um wenigstens zu einem qualitativen Urteil zu kommen — in erster Annäherung einmal an, dass die beiden erwähnten, im entgegengesetzten Sinne wirkenden Einflüsse einander gerade kompensieren, so kommt man zu den Werten, die in den letzten Spalten der vorstehenden Tabelle verzeichnet sind. Es sei nochmals betont, dass sie nur ein qualitatives Bild geben sollen; denn die nach der Gleichung

$$T_e = \frac{T_0 \cdot p_e}{p_0} \cdot \varepsilon = \frac{T_0 p_e}{p_0} \cdot \frac{1{\cdot}75 + Mi}{2 + Mi}$$

berechneten Temperaturen sind sicher zu niedrig, andererseits die zur Verfügung stehende Wärmeenergie, weil ohne Berücksichtigung der

Wärmeabgabe an die Wand zu hoch angenommen. Die nach der Formel[1])

$$Q_{\text{ber.}} = (T_e - T_o)(1{\cdot}5\, C_{i\,H_2O}^{(T_o,\,T_e)} + 0{\cdot}5\, C_{vN_2}^{(T_o,\,T_e)} + Mi\, C_{v\;O_2}^{(T_o,\,T_e)}) + x Q_{NO}$$

rückwärts berechnete Wärmetönung wird also zu niedrig, aber das Verhältnis $\frac{Q_{NH_3} - Q_{\text{ber.}}\,(1\text{ Atm.})}{Q_{NH_3} - Q_{\text{ber.}}\,(2\text{ Atm.})}$ unter den gemachten Voraussetzungen ziemlich richtig ausfallen.

Dieses Verhältnis findet man, wie aus der letzten Spalte von Tabelle 12 zu entnehmen ist, gleich $^1/_3$. D. h. bei dem doppelten Druck wird die vermutete Verbindung in etwa dreifacher Konzentration gebildet.

Die Bildung von Ozon, bzw. Wasserstoffperoxyd, die in gewissem Masse wohl stattfinden wird, genügt nicht zur Erklärung des Phänomens; denn der Bildungsgrad dieser Verbindungen ist bei weitem nicht in dem Masse vom Druck abhängig.

Nun ist aber eine Verbindung H_2O_4 nicht unwahrscheinlich. G. Falk[2]) hat Gemische von Wasserstoff und Sauerstoff durch adiabatische Kompression gezündet. Er fand ein Minimum der Entzündungstemperatur bei einer Zusammensetzung $1\,H_2 + 1\,O_2$ und schloss daraus auf eine primäre Bildung von Wasserstoffsuperoxyd. Seine Versuche sind jetzt in diesem Institut mit einer verbesserten Apparatur wieder aufgenommen worden und scheinen ein zweites Minimum der Entzündungstemperatur bei einer Zusammensetzung $1\,H_2 + 2\,O_2$ zu ergeben[3]). Wenn sich dieser Befund definitiv bestätigt, müsste man in analoger Weise auf die Existenz einer Verbindung H_2O_4 schliessen.

Nimmt man — entsprechend den bei meinen Versuchen obwaltenden Bedingungen — die Bildung dieser Verbindung aus Wasserdampf und Sauerstoff an, also: $2\,H_2O + 3\,O_2 = 2\,H_2O_4$, so liefert das Massenwirkungsgesetz die Beziehung

$$K = \frac{[H_2O_4]^2}{[H_2O]^2[O_2]^3} = \frac{x^2}{(1-x)^5} \cdot \left(\frac{5 - 3x}{3}\right)^3 \cdot \left(\frac{RT}{T}\right)^3$$

---

[1]) In dieser Formel wurde, was wohl erlaubt ist, $C_{v\,No} = C_{v\,N_2}$ gesetzt. Ferner wurde angenommen, dass $C_{v\,H_2On} = C_{v\,H_2O} + \frac{n-1}{2} C_{o\,O_2}$ sei, was bei den geringen Konzentrationen, um die es sich wohl nur handelt, einen zu vernachlässigenden Fehler bedeutet.

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 28, 1517 (1906).

[3]) Die vorläufige Mitteilung verdanke ich der Güte des Herrn Mass, der augenblicklich mit diesen Versuchen beschäftigt ist.

Daraus folgt für meine Versuche, bei denen *Mi*-Mol Sauerstoff auf 1·5 Mol Wasserdampf kommen, unter Berücksichtigung der Beziehung

$$\frac{p_e}{T_e}\,\frac{Mi+1{\cdot}5}{Mi+2} = \frac{p_o}{T_o}\cdot\frac{Mi+1{\cdot}5}{Mi+1{\cdot}75}$$

mit genügender Genauigkeit

$$\alpha \sim \sqrt{\left(\frac{p_o}{R\,.\,T_o}\cdot\frac{Mi}{Mi+1{\cdot}75}\right)^3},$$

wo α den Bildungsgrad von H_2O_4 bedeutet. Es ist also α der Quadratwurzel aus der 3. Potenz des Druckes proportional, bei Verdopplung des Druckes hat man eine ca. 2·8 fache Konzentration zu erwarten. Das stimmt qualitativ mit der oben mitgeteilten Rechnung sehr gut überein.

Eine genaue Rechnung ist zurzeit nicht möglich oder müsste völlig willkürlich erscheinen. Man hat zu viele Unbekannte, über die man nach Belieben verfügen kann: die Wärmeverluste, die Bildungswärme und den Bildungsgrad der vermuteten Verbindung und schliesslich wohl auch die Bildung von Wasserstoffperoxyd und eventuell Dissociation des Sauerstoffs. Es ist also sehr wünschenswert, diese Versuche bei noch höhern Anfangsdrucken fortzusetzen; denn mit steigendem Druck muss der Einfluss der vermuteten endothermen Verbindung immer mehr überwiegen.

Es ist interessant zu bemerken, dass — wenn man nicht die Möglichkeit einer noch höher molekularen Verbindung als H_2O_4 zugeben will — eine eventuelle Dissociation des Sauerstoffs bei den beobachteten Abweichungen nur sehr wenig ausmachen kann; denn da bei 1 Atm. Anfangsdruck mehr Wärme durch die Dissociation absorbiert wird als bei 2 Atm. Anfangsdruck, so würde umgekehrt die vermutete endotherme Verbindung eine noch grössere Abhängigkeit vom Druck zeigen als oben berechnet wurde. Wenn also auch die vorliegenden Versuche nicht gestatten, die Frage zu entscheiden, ob Sauerstoff überhaupt dissociiert ist, so kann man doch unter der Annahme, dass eine Verbindung $H_2O_n (n > 4)$ unwahrscheinlich sei, eine obere Grenze für den Dissociationsgrad und damit eine untere Grenze für die Dissociationswärme des Sauerstoffs ziehen. Aus der Nernstschen Näherungsformel

$$\log K' = \frac{Q}{4{\cdot}571\,.\,T} + \Sigma\nu\,.\,1{\cdot}75\log T + \Sigma\nu C$$

ergibt sich für $Q = 160000$ und $T = 2900$ ein Dissociationsgrad $100\,x = 1{\cdot}6$ bei Atmosphärendruck. Dies scheint mir die höchste zulässige Annahme zu sein. Wahrscheinlich ist aber die Dissociation kleiner.

Die hier besprochenen Erscheinungen und die oben erwähnten Beobachtungen der Zündungstemperaturen sind nun nicht die einzigen, durch die die Annahme unbekannter endothermer Verbindungen nahegelegt wird.

1. Pier[1]) hat bei seinen Acetylenexplosionen die Bildung einer endothermen Verbindung angenommen und vermutet, dass sich Orthokohlensäure aus CO_2 und H_2O bilde. Nun ist es natürlich nicht ausgeschlossen, dass es verschiedene unbekannte endotherme Verbindungen in diesem Temperaturgebiet gibt; man wird aber doch solange als möglich bemüht sein, die Erscheinungen auf eine einzige Ursache zurückzuführen, und bei näherem Zusehen zeigt sich in der Tat, dass man bei diesen Versuchen ebenso gut eine unbekannte Wasserstoff—Sauerstoffverbindung annehmen kann. Pier hat drei Reihen von Acetylenexplosionen ausgeführt. Er hatte einmal als inertes Gas Luft (Stickstoff), das zweite Mal Sauerstoff und schliesslich Kohlensäure neben Sauerstoff. Wenn er die Wärmetönung rückwärts berechnete, fand er sie bei allen Versuchen ziemlich konstant um ca 20000 kal. kleiner als erwartet. Da nun immer Wasserdampf und Kohlensäure als Reaktionsprodukte zugegen waren (in einem Falle Kohlensäure ausserdem als inertes Gas), schloss Pier, dass sich aus diesen beiden Stoffen eine endotherme Verbindung bilde. Er übersah aber dabei, dass in der ersten Versuchsreihe der Sauerstoff der zugesetzten Luft nicht vollständig zur Verbrennung des Acetylens verbraucht wurde. Man kann aus seinen Angaben berechnen, dass noch $2{\cdot}77 - 1{\cdot}22$ Mi_{O_2} auf durchschnittlich 1·36 Mol H_2O vorhanden waren. Es finden sich also bei allen drei Versuchsreihen auch Wasserdampf und Sauerstoff nebeneinander. Da bei meinen Ammoniakexplosionen keine Kohlensäure zugegen war, und sich trotzdem ähnliche Erscheinungen zeigten wie bei den Acetylenexplosionen, liegt es nahe, bei diesen die gleiche Ursache anzunehmen wie bei meinen, nämlich eine Wasserstoff—Sauerstoffverbindung.

Leider kann man nach den Pierschen Resultaten eine Entscheidung nicht treffen. Weder mit der einen, noch mit der andern Annahme, noch auch mit beiden zugleich kann man es erklären, dass Pier unter den verschiedensten Versuchsbedingungen immer das gleiche Wärmemanko fand; denn für beide vermutete Reaktionen sind die Mengenverhältnisse der Reaktionsteilnehmer wie auch deren Partialdrucke in den drei Versuchsreihen sehr verschieden. Eine Aufklärung wäre um so wünschenswerter, als auf diesen Untersuchungen die einzige bei

[1]) Zeitschr. f. Elektroch. **16**, 898 (1910).

höhern Temperaturen bisher ausgeführte Bestimmung der spezifischen Wärme des Sauerstoffs beruht.

2. Knallgasexplosionen mit Kohlensäure als inertes Gas, die Pier[1]) zu dem Zweck angestellt hat, das Wassergasgleichgewicht

$$CO_2 + H_2 \rightleftarrows H_2O + CO$$

zu untersuchen, liessen sich nicht berechnen. Auch hier zeigt sich ein Wärmemanko, und Pier nimmt als Ursache wieder eine endotherme Verbindung aus H_2O und CO_2 an. Ich möchte darauf hinweisen, dass auch eine Verbindung aus H_2 und O_2, also etwa H_2O_4, die Erscheinung erklären könnte. Es würde sich nämlich wohl das Gleichgewicht

$$4\,CO_2 + H_2 \rightleftarrows H_2O_4 + 4\,CO$$

dem Wassergasgleichgewicht überlagern. Man würde also bei sehr hohen Temperaturen, wo die Existenzbedingungen für die Verbindung H_2O_4 gegeben sind, niemals das reine Wassergasgleichgewicht messen können.

3. Die Untersuchungen Habers[2]) und seiner Mitarbeiter an der Bunsenflamme scheinen, je mehr die Methode verfeinert wurde, um so sicherer auf die Existenz einer endothermen Verbindung im Innenkegel hinzuweisen. Man unterscheidet an der Bunsenflamme drei Zonen: den Innenkegel, ein Gebiet sehr grosser Reaktionsgeschwindigkeit, in dem sich das Wassergasgleichgewicht einstellt; das Zwischengasgebiet mit verminderter Reaktionsgeschwindigkeit, in dem also ein Einstellen des Gleichgewichtes nicht erfolgt; und schliesslich den Aussenkegel, in dem die Gase vollständig verbrannt werden. Die genannten Autoren messen nun die Temperatur des Innenkegels thermoelektrisch in bekannter Weise, dann thermodynamisch, indem sie die Gase absaugen und die Konstante des Wassergasgleichgewichtes bestimmen. Diese beiden Bestimmungen ergeben in befriedigender Übereinstimmung eine beträchtlich tiefere Temperatur als diejenige, die man aus den Verbrennungswärmen und den spezifischen Wärmen berechnet. Zur Erklärung nimmt man eine endotherme Verbindung an, die übrigens noch nicht isoliert werden konnte, und verweist auf die Analogie mit den Versuchen Piers. Dann muss man aber notwendig folgern[3]), was bisher noch nicht geschehen ist, dass eine derartige Verbindung am Gleichgewicht teilnimmt, dass man also nur ein scheinbares Wassergasgleichgewicht misst. Vielleicht ist diese Bemerkung geeignet, die merkwürdigen Anomalien, die Hiller

[1]) Zeitschr. f. Elektroch. 16, 903 (1910).

[2]) Die letzte Arbeit über diesen Gegenstand ist von Hiller, Zeitschr. f. physik. Chemie 81, 593 (1913); es findet sich dort eine gute Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse mit Literaturangaben.

[3]) Und ebenso, wenn man die von mir vermutete Verbindung annimmt.

bei seinen gasanalytischen Untersuchungen gefunden hat, in einem neuen Lichte erscheinen zu lassen. Hiller findet nämlich, „dass man eine eindeutige Angabe darüber nicht machen kann, bei welchem Wert der Gleichgewichtskonstanten das Mitlaufen aufhört, sondern dass es dabei auf die Einzelgehalte der vier Teilnehmer am Wassergasgleichgewicht ankommt.“ Und ferner findet er bei Abnahme der Gase an der Kegelspitze einen geringern Gehalt an gebundenem Sauerstoff, als bei Abnahme in der Kegelmitte, obwohl eine zweifellos homogene Gasmischung dem Brenner zugeführt wurde.

6. Einzelheiten.

Meine Versuchsanordnung glich in allen Teilen der von Bjerrum[1]) in seiner letzten Arbeit ausführlich beschriebenen, so dass ich mir eine Wiederholung dieser Beschreibung hier füglich ersparen kann. Von experimentellen Neuerungen sind folgende zu erwähnen:

Die statische Eichung wurde bei einer Membran zum ersten Male über ein grösseres Druckintervall (zwischen 8 und 20 Atm.) erstreckt. Es zeigte sich, dass der Eichungsfaktor eine lineare Funktion des Drucks ist. Die Berücksichtigung dieses Umstands ist wesentlich, wenn man eine und dieselbe Membran für zwei verschiedene Anfangsdrucke benutzen will, wie das bei den Knallgasexplosionen mit Wasserstoffüberschuss mit 1 und 2 Atm. Anfangsdruck geschehen ist.

Es wurden im ganzen drei verschiedene Membranen verwendet:

Nr. der Membran	Art der Explosion	Eichungsfaktor[2]) für 1 m Entfernung zw. Spiegel u. Trommel	Entfernung[3]) zw. Spiegel u. Trommel
1	Ammoniakexplosion 1 Atm. Anfangsdruck	0·442	1·96 m
2	Knallgasexplosion mit Mi_{H_2}, 0·5 Atm.	1·228	1·96 „
3	Knallgasexplosion mit Mi_{H_2}, 1 Atm.	$0{\cdot}402\ (1 + 0{\cdot}0022\,p)$	1·96 „
	„ „ „ 2 „		1·57 „
	„ „ Mi_{N_2}, 1 „		1·95 „
	Ammoniakexplosion 2 „		1·25 „

Von der Verwendung elektrolytischen Knallgases wurde Abstand genommen, weil sich Unregelmässigkeiten in der Zusammensetzung der an Nickelelektroden aus Natronlauge entwickelten Gase zeigten. Das

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 284 (1913).

[2]) Der Eichungsfaktor gibt an, wieviel cm des Ausschlags 1 kg qcm bedeuten.

[3]) Es sind Durchschnittswerte angegeben, da die Entfernungen von Versuch zu Versuch, wenn auch nur um einige Millimeter, variierten.

Knallgas wurde vielmehr durch Einfüllen von Bombenwasserstoff und Sauerstoff in die Explosionsbombe hergestellt. Die Explosionen kann man ja gleichzeitig auch als Gasanalysen verwerten, indem man auch den Druck nach Explosion beobachtet.

Der verwendete Wasserstoff hat sich als praktisch völlig rein erwiesen. Es wurde dies durch einige Explosionen festgestellt, bei denen Sauerstoff im Überschuss zugegen war[1]).

Der Sauerstoff enthielt 1·4% Stickstoff; der Stickstoff, ebenfalls aus einer Druckflasche, enthielt 1·5% Sauerstoff. Diese Verunreinigungen mussten natürlich entsprechend berücksichtigt werden.

Die Genauigkeit der Knallgasexplosionen bei 1 und 2 Atm. Anfangsdruck erscheint bei meinen Versuchen wesentlich erhöht. Die einzelnen Versuche einer Reihe fügen sich vorzüglich in eine Kurve ein. Ich führe diese Verbesserung vor allem darauf zurück, dass kein elektrolytisches Knallgas verwendet wurde.

Bei den Ammoniakexplosionen war zu beachten, dass die Bombe etwas Ammoniak absorbierte. Der Partialdruck des Ammoniaks wurde daher definitiv erst festgestellt, nachdem innerhalb einer halben Stunde keine merkliche Absorption mehr erfolgt war, und dann wurde so schnell als möglich explodiert. Die Aussenleitung, mittels derer die Gase der Bombe zugeführt wurden, enthielt einige Gummiverbindungen, von denen Ammoniak merklich gelöst wurde. Deshalb wurde sofort nach dem Einfüllen des Ammoniaks in die Bombe deren Ventil geschlossen und das Ammoniak in der Aussenleitung auf einen höhern Druck gebracht in der Absicht, die auch erreicht wurde, dass beim spätern definitiven Ablesen des Drucks in der Bombe die Gummiverbindungen bestimmt mit Ammoniak gesättigt sein sollten.

Das Ammoniak wurde einer Bombe entnommen, die nur noch zu einem Drittel voll war, und aus der also alle permanenten Gase schon ausgespült waren. Analysiert wurde das Gas durch Absorption in einer mit Salzsäure beschickten kleinen Bürette. Bei einer Gewichtszunahme von 1·850 g, entsprechend 2·4 Liter NH_3, wurde nur 1·2 ccm nicht absorbierten Gases gefunden, also weniger als 1‰ Verunreinigung. Das Ammoniak wurde getrocknet durch Überleiten über Ätzkali, das sich in einem ca. 80 cm langen Rohre befand. (Die andern Gase wurden über Phosphorpentoxyd getrocknet.)

Schliesslich soll noch eine grosse Anzahl von Versuchen erwähnt werden, die — leider vergeblich — in der Absicht ausgeführt worden

[1]) Bei diesen Versuchen konnte aus bekannten Gründen der Explosionsdruck nicht gemessen werden; die Membran war daher durch eine eiserne Platte ersetzt.

sind, die langsamen Ammoniak-Sauerstoffexplosionen durch Zusatz von Wasserstoff zu beschleunigen. Auch wenn nur wenig Wasserstoff zugesetzt wurde, verliefen diese Explosionen zu brisant, und ging man mit dem Zusatz noch etwas weiter herunter, so hatte er gleich so gut wie gar keine Wirkung mehr. Ein ganz analoges Verhalten zeigte sich bei Stickoxydul-Sauerstoffexplosionen.

Methan-Sauerstoffexplosionen verliefen bei einem Zusatz von Wasserstoff zu brisant, bei einem Zusatz von Kohlenoxyd zu langsam. Ohne Zusatz würden derartige Explosionen auf mindestens etwa 3500° führen. An der Erreichung dieser Temperaturen wird man erst Interesse haben, wenn das dazwischenliegende Gebiet von 2900—3500° bearbeitet worden ist.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Frage der Wärmeverluste bei Knallgasexplosionen mit Wasserstoff im Überschuss systematisch untersucht, wobei es sich zeigte, dass die Verluste nicht quantitativ zu berechnen, bei höhern Anfangsdrucken jedoch sehr klein und sicher zu vernachlässigen sind.

2. Die spezifische Wärme und die Dissociation des Wasserdampfs wurden neu bestimmt in dem Temperaturgebiet von 2200—2900° abs.

3. Es wurden zum ersten Male Explosionen mit Sauerstoff im Überschuss bis zu Temperaturen von über 2900° gemacht, die sich jedoch nicht berechnen liessen, wahrscheinlich weil eine unbekannte endotherme Verbindung, vielleicht H_2O_4 unter den gegebenen Bedingungen sich bildet.

4. Die Möglichkeit einer Dissociation von Wasserstoff, bzw. Sauerstoff wurde diskutiert und als untere Grenze der Disscoiationswärme für Wasserstoff 150000 kal. für Sauerstoff 160000 kal. geschätzt.

5. Das Anwendungsgebiet der Methode wurde erweitert, indem gezeigt wurde, dass ohne erheblich grössere experimentelle Schwierigkeiten Explosionen mit mehr als 1 Atm. Anfangsdruck möglich sind.

Din Arbeit wurde von Juni 1912 bis November 1913 im phys.-chem. Institut der Universität Berlin ausgeführt.

Herrn Professor Dr. W. Nernst bitte ich, meinen ergebensten Dank für die Anregung zu der Arbeit und für das lebhafte Interesse, mit dem er ihren Fortgang begleitet hat, entgegen zu nehmen.

Auch Herrn Privatdozent Dr. A. Eucken bin ich für manche wertvolle Anregung sehr zu Dank verpflichtet.

Lebenslauf.

Am 23. April 1885 wurde ich, Wilhelm Siegel, mosaischer Konfession, als Sohn des Weingrosshändlers Ferdinand Siegel in Landau i. Pfalz geboren. Ich besuchte dort bis zum 9. Lebensjahre die Volksschule und bis zum 15. Lebensjahre das humanistische Gymnasium, das ich mit der Berechtigung zum einj.-freiw. Dienst verliess. Dann wurde ich Kaufmann und war als solcher in Stuttgart, Cöln a. Rh., Genf, Bielefeld und Berlin tätig. Schliesslich entschloss ich mich, doch noch zu studieren, bereitete mich privat vor und bestand am 3. März 1910 als Extraner die Reifeprüfung am Königstädtischen Gymnasium in Berlin. Ostern 1910 liess ich mich an der Friedrich-Wilhelms-Universität immatrikulieren und widmete mich dem Studium der Chemie. Das Verbandsexamen habe ich im März 1912 bestanden.

Meine Lehrer waren die Herren Professoren Blasius, Eucken, Foerster, Gabriel, Grummach, Gutzmann, Hettner, Houben, Schwarz, Knoblauch, Münsterberg, Nernst, Markwald, Riehl, Rubens, Schur, v. Wartenberg, Weinstein, Wichelhaus.

Ihnen allen gilt mein aufrichtiger Dank.

Druck von Poeschel & Trepte in Leipzig.